

COLOR IMAGE FORMING METHOD

Patent number: JP9034074
Publication date: 1997-02-07
Inventor: BERGTHALLER PETER
Applicant: AGFA GEVAERT AG
Classification:
- **international:** G03C7/407; G03C1/42; G03C7/00; G03C7/392
- **european:**
Application number: JP19960196967 19960709
Priority number(s):

Also published as:

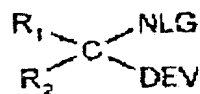
JP9034074 (A)

DE19601142 (A1)

Abstract of JP9034074

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a system capable of processing in a bath containing no developing agent and giving a sufficiently high color density and low fog.

SOLUTION: The color image can be formed from a silver halide material containing color couplers by executing color development in the presence of a compound represented by the formula in which each of R₁ and R₂ is a group necessary to form a system capable of coupling together with a carbon atom on the carbon atom; NLG is a non-desorption group incapable of being released from the C atom by hydrolysis in the course of the coupling; and DEV is a residue of a color developing agent.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 01 142 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
G 03 C 7/407
C 07 D 231/18
// C 07 D 247/02,
227/00, 521/00

⑳ Aktenzeichen: 196 01 142.6
㉔ Anmeldetag: 15. 1. 96
㉕ Offenlegungstag: 16. 1. 97

Document 1)
(DE 19601142A1)

DE 196 01 142 A 1

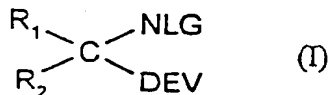
③ Innere Priorität: ③② ③③ ③①
13.07.95 DE 195255003

㉚ Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

㉚ Erfinder:
Bergthaller, Peter, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE

⑤4 Verfahren zur Erzeugung eines farbigen Bildes

⑤7 Ein farbiges Bild läßt sich aus einem farbkupplerhaltigen Silberhalogenidmaterial durch chromogene Entwicklung dadurch erzeugen, daß die Entwicklung in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird:



worin

R₁ und R₂ zusammen mit dem C-Atom ein am C-Atom kupplungsfähiges System bilden,

NLG eine vom C-Atom während des Kupplungsprozesses hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppe ("Non-leaving group") und

DEV einen Farbentwicklerrest ("Developer") bedeuten.

DE 196 01 142 A 1

Beschreibung

Farbfotografische Bilder werden überwiegend durch bildmäßiges Belichten eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials, das Farbkuppler enthält, und chromogene Entwicklung erzeugt.

Dazu wird das belichtete Material mit einem Bad in Kontakt gebracht, das eine Farentwicklersubstanz enthält, deren Oxidationsprodukt mit den Farbkupplern zu Farbstoffen koppelt, üblicherweise zu gelben, purpurnen und blaugrünen Farbstoffen. Die Farentwicklersubstanzen sind üblicherweise N,N-disubstituierte p-Phenylendiamine.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Farentwicklersubstanzen in geschützter Form, z. B. in acylierter Form oder als Sulfamide dem farbfotografischen Material zuzusetzen, in einem Prozeß mit einem entwicklerfreien Bad freizusetzen und so, nach Oxidation an den belichteten Silberhalogenidkörnern, mit den Farbkupplern zur Reaktion zu bringen.

Die verkappten Entwickler koppeln zu langsam und gestatten nicht die Herstellung von Bildern hoher Farbdichte.

Das Einlagern von Farentwicklern in freier Form führt ebenfalls nicht zum Erfolg, da ein viel zu hoher Schleier erzeugt wird.

Aufgabe der Erfindung war, ein System bereitzustellen, das mit einem entwicklerfreien Bad verarbeitet werden kann und dennoch zu ausreichend hohen Farbdichten und zu niedrigem Schleier führt.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, wenn die Verarbeitung des belichteten Silberhalogenidmaterials in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird:



worin

R₁ und R₂ zusammen mit dem C-Atom ein am C-Atom kupplungsfähiges System bilden,

NLG eine vom C-Atom während des Kupplungsprozesses hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppe ("Non-leaving group") und

DEV einen Farentwicklerrest ("Developer") bedeuten, der gegebenenfalls eine weitere Schutzgruppe enthalten kann.

Die Verbindung der Formel (I) kann im Entwicklerbad eingesetzt oder, vorzugsweise in das Silberhalogenidmaterial eingelagert werden, insbesondere in jede kupplerhaltige Silberhalogenidemulsionschicht.

Die Verbindungen der Formel (I) können wasser- oder öllöslich sein. Im ersten Fall werden sie dem Material aus wäßriger Lösung, im zweiten Fall gelöst in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel zugesetzt.

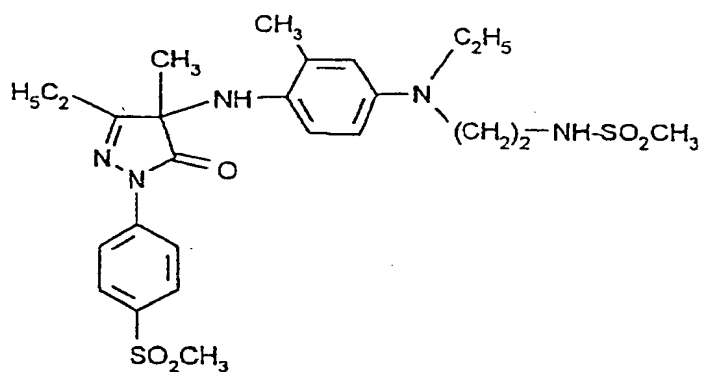
Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt z. B. durch Kupplung einer oxidierten Farentwicklersubstanz mit einer Verbindung, die eine kupplungsfähige Methingruppe und an der Methingruppe einen Substituenten enthält, der nicht unter Ausbildung einer Azomethinverbindung abgespalten werden kann.

Derartige Verbindungen werden auch als "Weißkuppler" bezeichnet. Bekannte Weißkuppler entstammen den Verbindungsklassen der Pyrazolone, Pyrrole, Isoxazolone und Imidazolone.

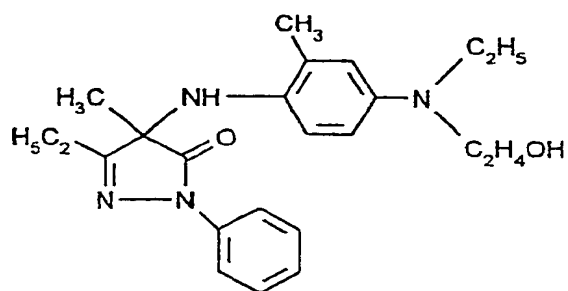
Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen der Formel (I) sind in den Unteransprüchen angegeben.

Beispiele für geeignet Verbindungen sind die folgenden:

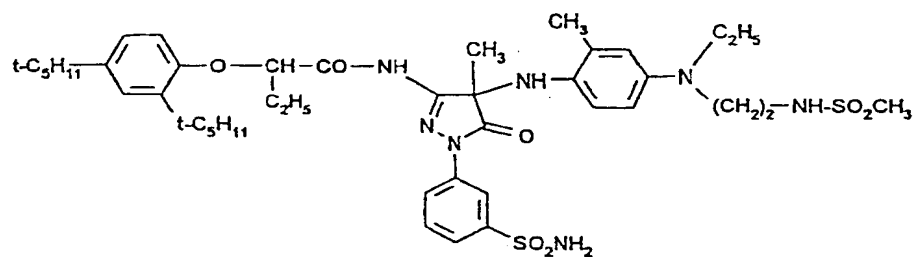
1)



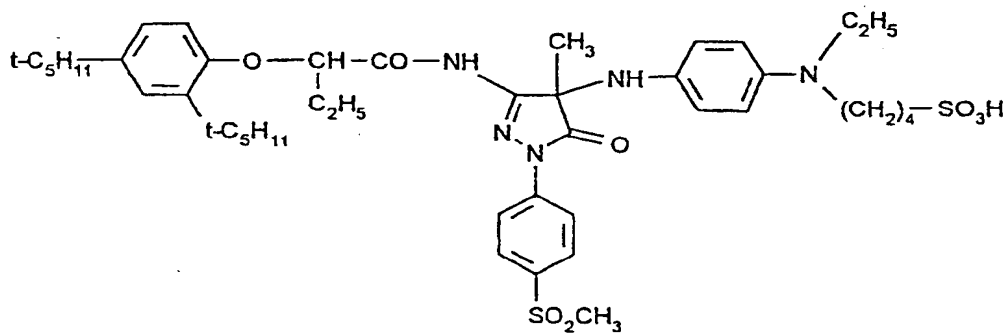
2)



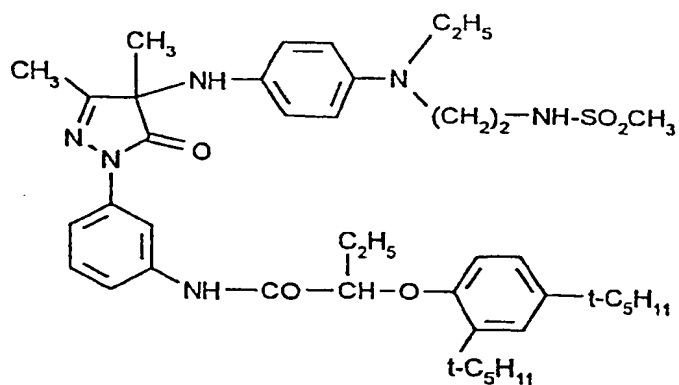
3)



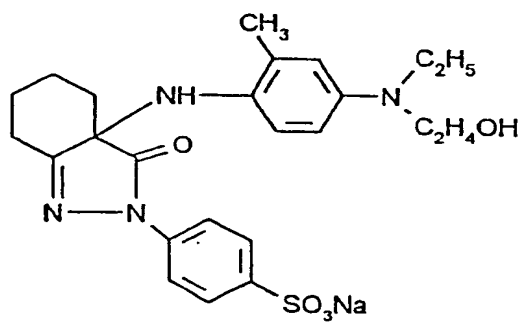
4)



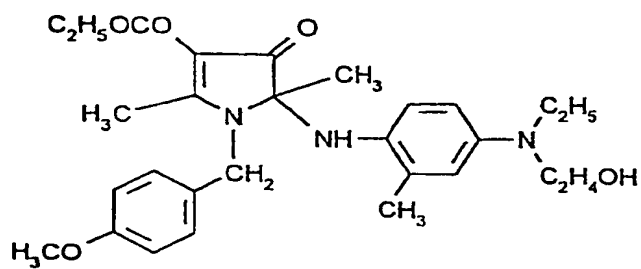
5)
10
15



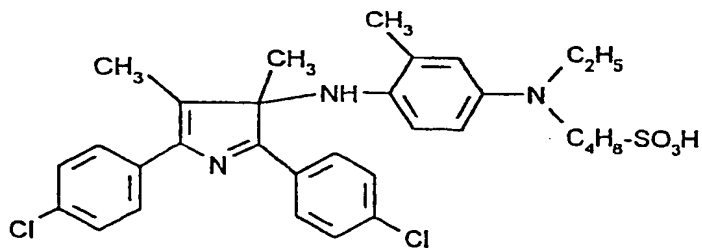
6)
25
30



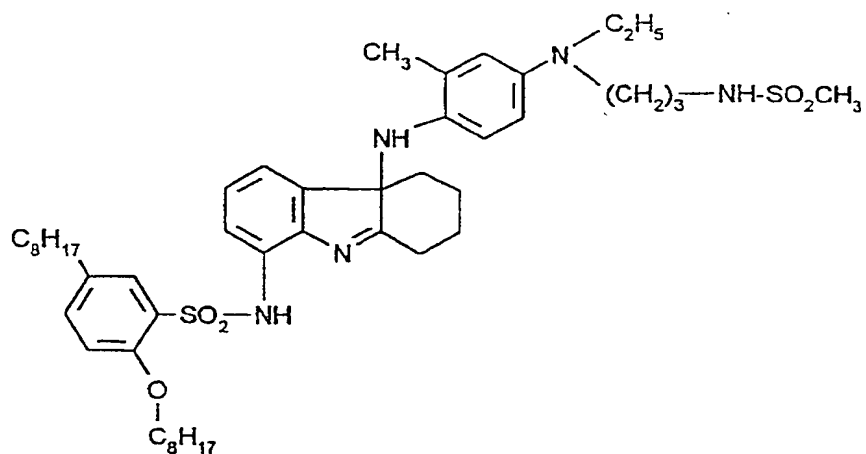
7)
40
45



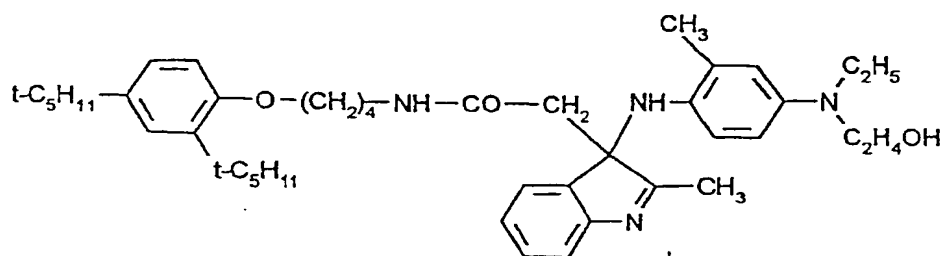
8)
50
55
60
65



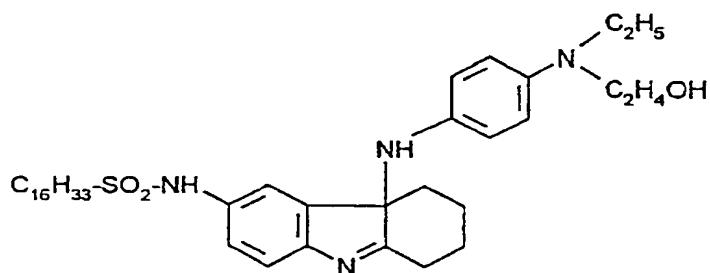
9)



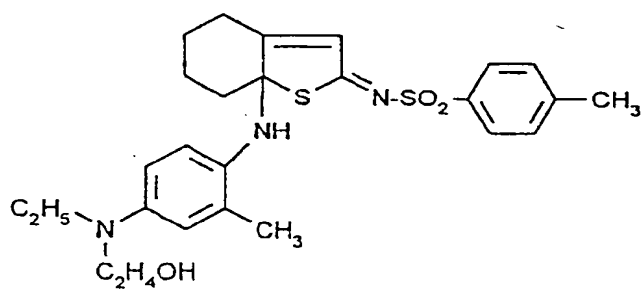
10)



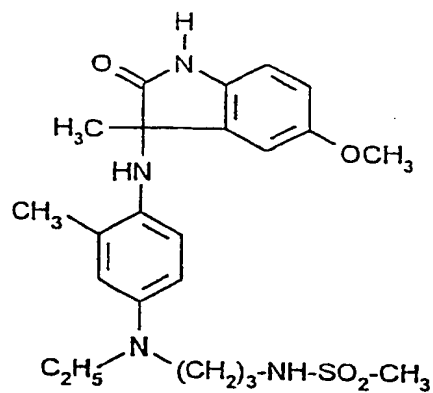
11)



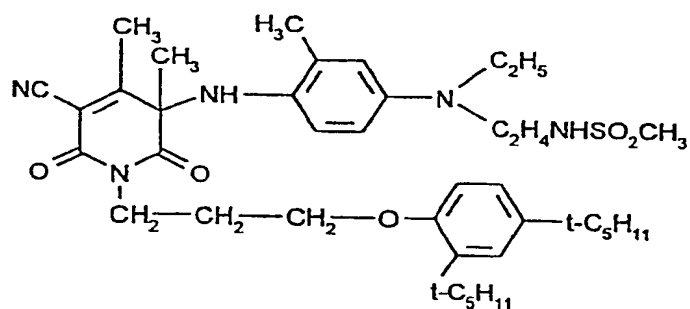
12)



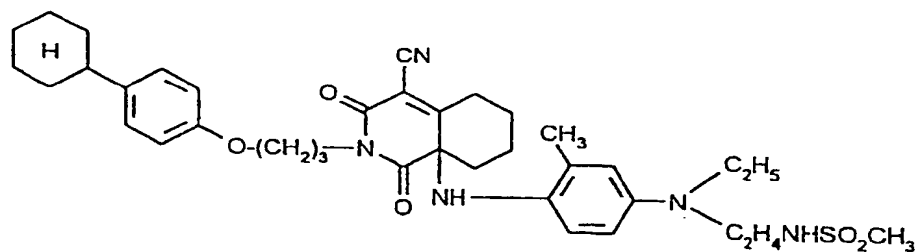
13)



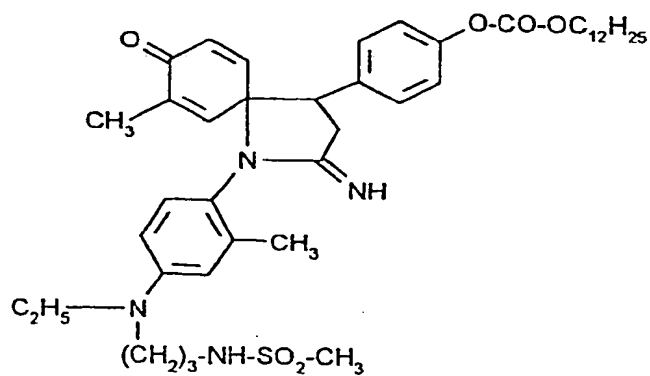
14)



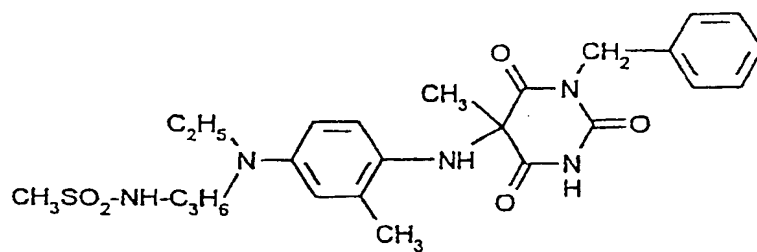
15)



16)



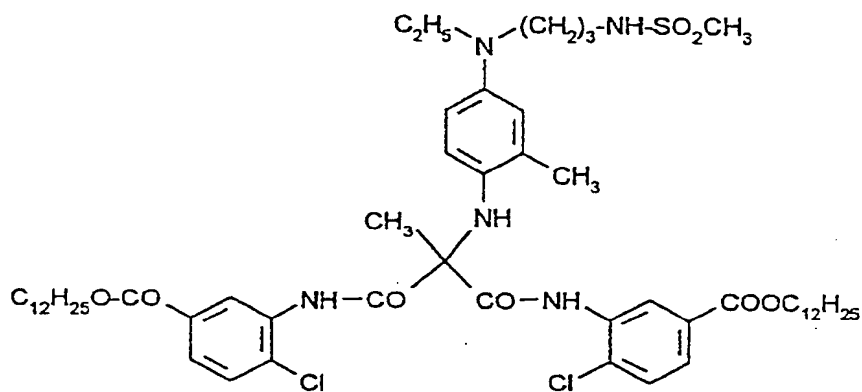
17)



5

10

18)



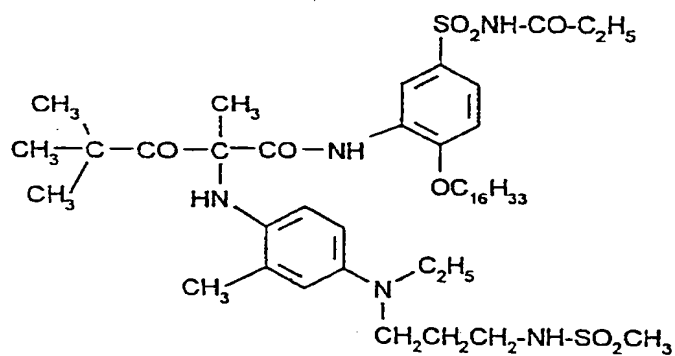
15

20

25

30

19)

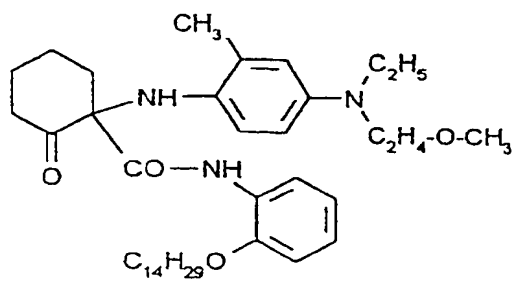


35

40

45

20)



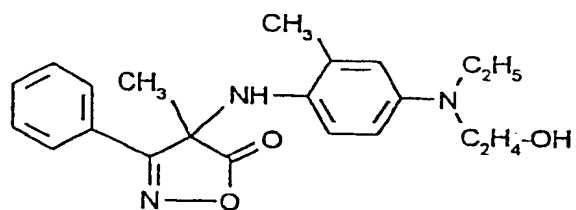
50

55

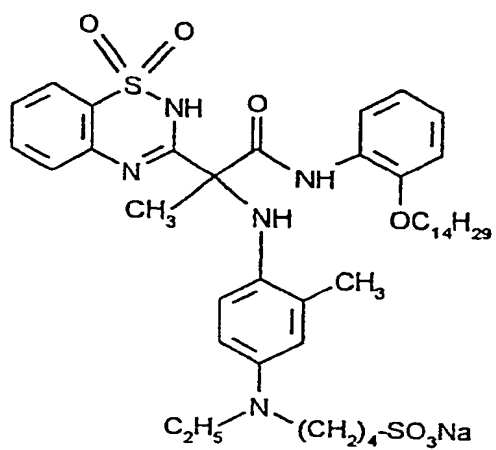
60

65

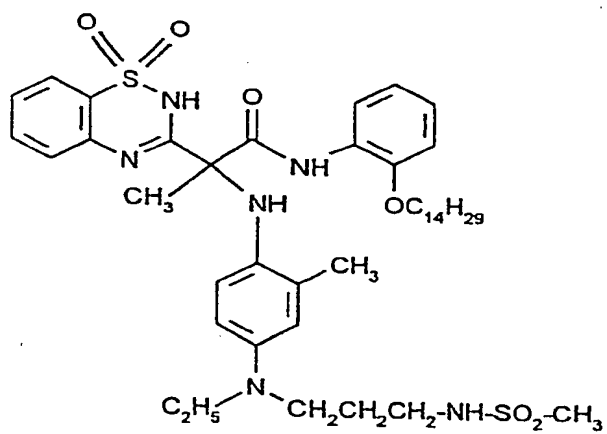
21)

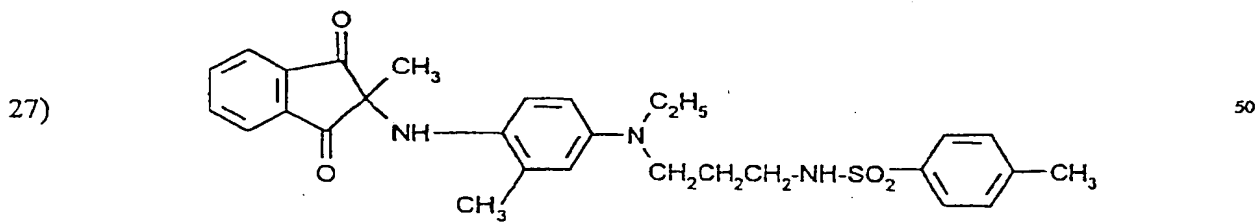
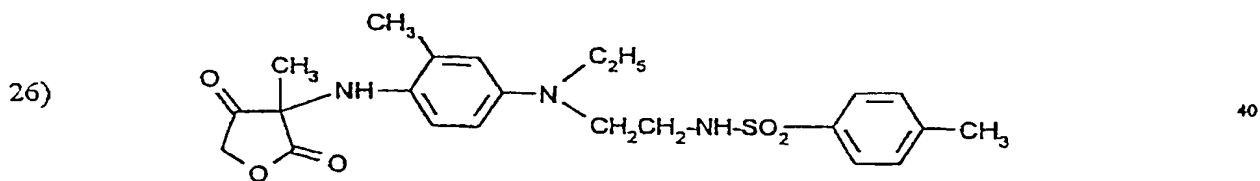
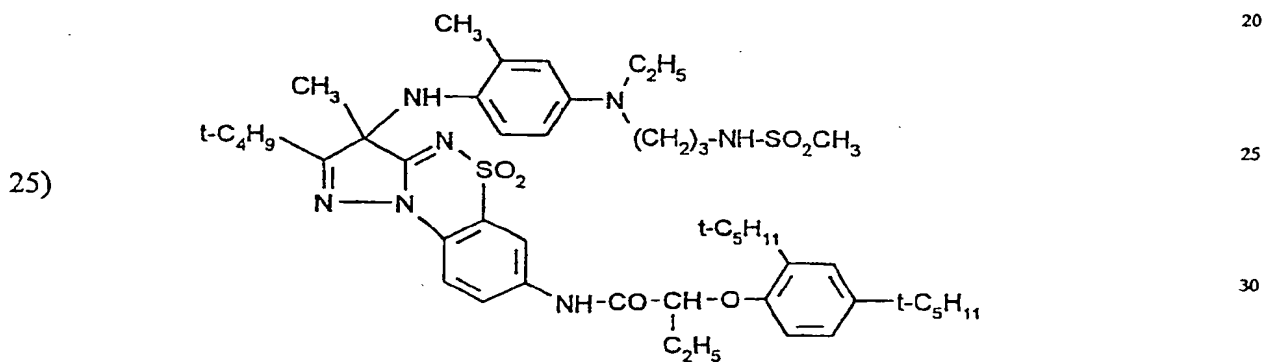
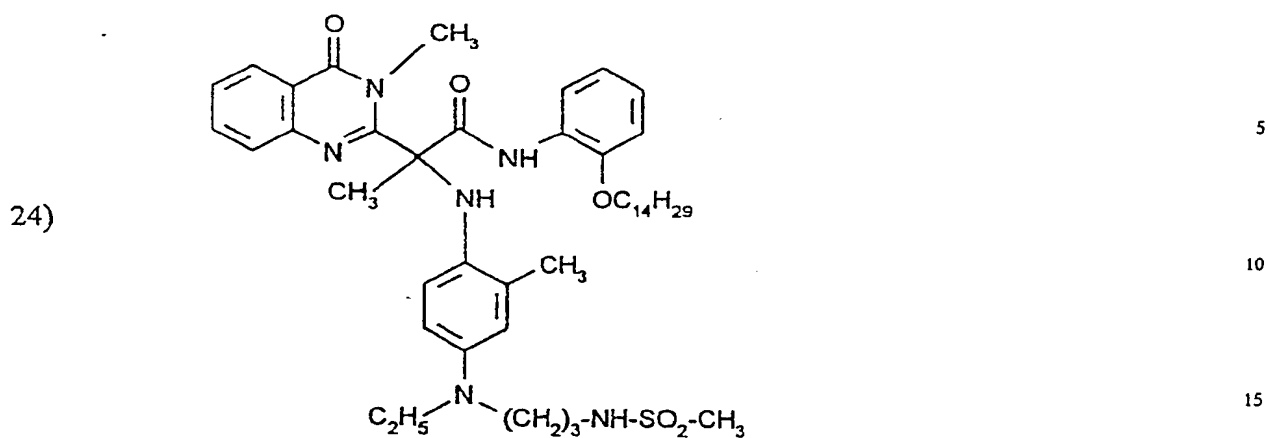


22)

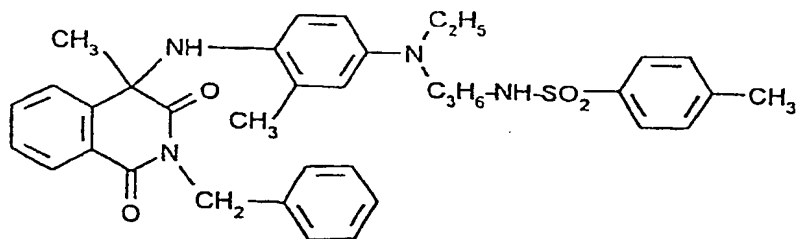


23)

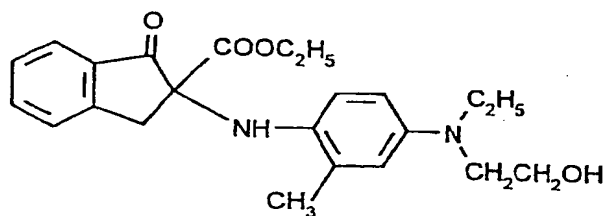




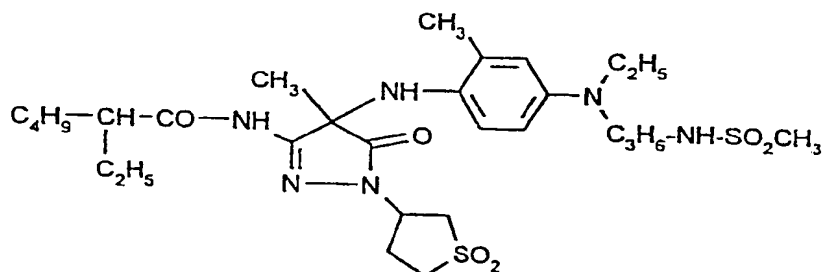
28)



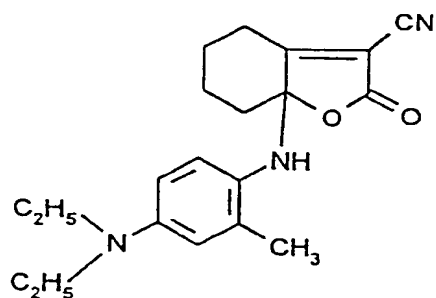
29)



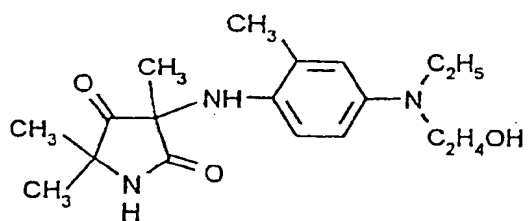
30)



31)



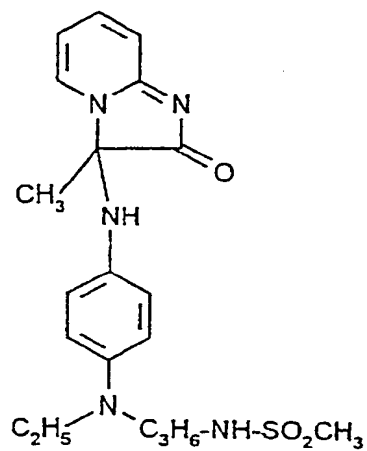
32)



5

10

33)



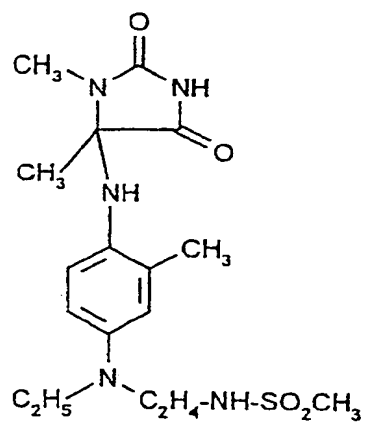
15

20

25

30

34)



35

40

45

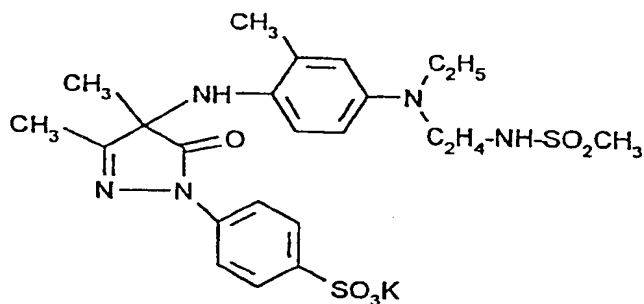
50

55

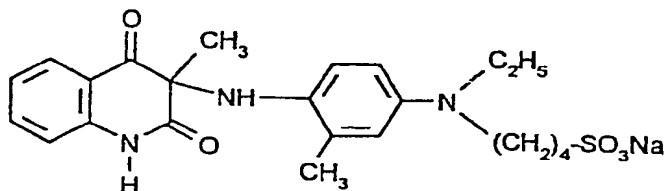
60

65

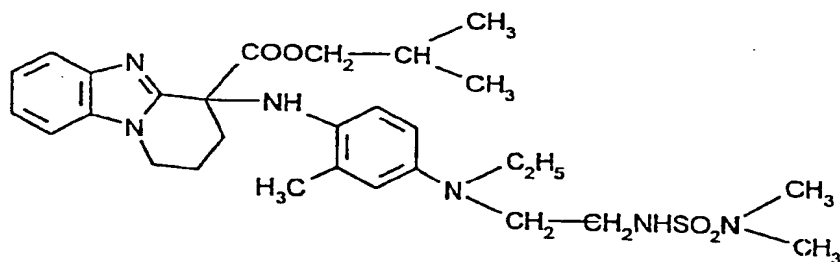
35)



36)



37)



Herstellungs- und Anwendungsbeispiele maskierte Farentwickler

Verbindung 35

Man trägt unter Stickstoff in 200 ml Wasser 11,4 g (0,044 mol) 1-(4-Sulfophenyl)-3,5-dimethylpyrazolon-5 und 12,4 g Farentwickler CD-3 ein, gibt 26 g Kaliumcarbonat zu und trägt bei 25°C unter Rühren 12,2 g Diacetoxyjodbenzol ein. Die Temperatur steigt auf 35°C, das Gemisch färbt sich deutlich dunkler. Man rührt unter Stickstoff 4 Stunden nach und läßt zur Kristallisation drei Tage stehen. Man saugt das schwach bräunliche Pulver ab, wäscht mit 50 ml 15 gew.-%iger Kaliumacetatlösung und trocknet an der Luft.

Ausbeute: 8 g graues, in Wasser gut lösliches und aus Isopropanol umkristallisierbares Pulver.

Verbindung 2

Man löst 20 g (0,1 mol) 1-Phenyl-3-ethyl-4-methylpyrazolon-5 in 100 ml Ethylacetat, gibt 25 g Farentwickler CD-4 (Hydrochlorid) zu, unterschichtet nach Durchblasen mit Stickstoff mit 400 ml 20 gew.-%iger Kaliumcarbonatlösung und trägt 35 g Diacetoxyjodbenzol ein. Nach 1 Stunde trennt man die Ethylacetatphase ab, trocknet mit wenig Magnesiumsulfat, dampft am Rotationsverdampfer ein. Der nach Verrühren mit wenig Acetonitril zurückbleibende Rückstand (30 g) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Anwendungsbeispiel 1

Einzelschicht 1

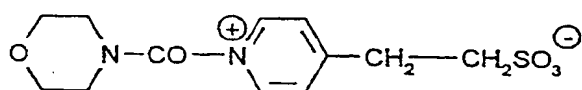
Auf einen polyethylenkaschierten Papierträger wird eine fotografische Schicht gegossen, die folgende Bestandteile enthält:

1,08 g Gelatine grünsensibilisierte Silberchloridemulsion mit 99,5% Chlorid und 0,5% Bromid, mittlere Korngröße 0,6 µm, entsprechend einem Auftrag von 0,45 g AgNO₃.

Einzelschicht 2

Zusammensetzung wie in 1), jedoch enthält die Schicht zusätzlich 0,6 g Verbindung 35.

Beide Schichten werden durch Auftrag einer wäßrigen Schicht des Soforthärtungsmittels der Formel



5

gehärtet.

Die Schichten werden unter einem Keil belichtet und dem üblichen Papierverarbeitungsprozeß unterworfen, jedoch mit folgenden Abweichungen:

Prozeß 1: Typ RA 4

Prozeß 2: der Gehalt an Farentwickler CD-3 wird auf ein Fünftel vermindert

10

Prozeß 3: der Entwickler enthält anstelle des Farentwicklers CD-3 1,3 g Phenidon/1000 ml

Beide Schichten werden in allen drei Prozeßvarianten verarbeitet und hinter einem Grünfilter vermessen:

Schicht	Verarbeitung	Maximaldichte	Schleier	Empfindlichkeit	
Schicht 1	Prozeß 1	2,5	0,11	100 (Vergleich)	15
Schicht 2		2,5	0,14	105	20
Schicht 1	Prozeß 2	0,70	0,08	20	
Schicht 2		1,85	0,12	85	25
Schicht 1	Prozeß 3	0,02	0,10	-	
Schicht 2		1,65	0,15	85	30

Man erkennt aus den Ergebnissen, daß die Einlagerung eines weißgekuppelten Pyrazolonderivates dazu führt, daß bei Verminderung des Anteils an Farentwickler auf 20% des ursprünglichen Wertes die sensitometrischen Daten nur geringfügig verändert werden. Die Prozeßsicherheit eines derartigen Materials kann als stark verbessert angesehen werden.

35

Man erkennt weiterhin, daß mit einem derartigen Material, das den Farentwickler in Form eines oxidativ aktivierbaren Pseudoleukoverbindung enthält, auch in einem farentwicklerfreien Prozeß brauchbare Farbbilder erhalten werden können, wenn der Entwickler geeignete Elektronentransfer-agentien enthält. Ein derartiges Material ist somit grundsätzlich für ein Farbverstärkungsverfahren geeignet, wobei zur Verarbeitung lediglich Alkali und ein Verstärkungsmittel, z. B. eine stabilisierte Wasserstoffperoxid-Additionsverbindung benötigt werden. Der erforderliche Farentwickler kann in wasserlöslich maskierter Form eingesetzt werden.

40

Anwendungsbeispiel 2

45

Es wird ein dreischichtiger Papierversuchsaufbau mit unten liegendem Gelbguß hergestellt, bei dem im Vergleich A: die blauempfindliche Schicht wie üblich aufgebaut ist,
 der erfindungsgemäße Aufbau B: 0,35 g Verbindung 2 enthält:
 der erfindungsgemäße Aufbau C: 0,35 g Verbindung 26
 der erfindungsgemäße Aufbau D: 0,35 g Verbindung 35
 der erfindungsgemäße Aufbau E: 0,3 g Verbindung 21.

50

Alle 5 Versuchsmaterialien werden in

Prozeß 1 (Prozeß RA-4) mit einem typgemäßen Farentwickler verarbeitet.

Prozeß 4: mit einem Farentwickler verarbeitet, dessen pH-Wert durch Zugabe von Natriumdihydrogenphosphat um 0,4 pH-Einheiten vermindert ist. Man erhält folgende Ergebnisse:

55

60

65

Aufbau	Maximaldichte gelb	Schleier	Empfindlichkeit
--------	-----------------------	----------	-----------------

Prozeß 1

Aufbau A:	2,2	0,11	100 Vergleich
Aufbau B:	2,2	0,15	100 erfindungsgemäß
Aufbau C:	2,1	0,13	90 erfindungsgemäß
Aufbau D:	2,2	0,14	80 erfindungsgemäß
Aufbau E:	2,1	0,12	85 erfindungsgemäß

Prozeß 4

Aufbau A:	1,6	0,10	70 Vergleich
Aufbau B:	1,95	0,10	90 erfindungsgemäß
Aufbau C:	2,05	0,10	88 erfindungsgemäß
Aufbau D:	2,0	0,14	88 erfindungsgemäß
Aufbau E:	1,75	0,13	80 erfindungsgemäß

Das Beispiel zeigt, daß die besondere Empfindlichkeit der tiefstgelegenen Gelbschicht eines Colorpapiers gegen Verarbeitungsschwankungen, insbesondere gegen nicht ausreichende Regenerierung unter Abfall des pH-Wertes durch die Einlagerung von erfindungsgemäß maskierten und oxidativ aktivierbaren Farbreaktoren vorläufern stark vermindert werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines farbigen Bildes aus einem farbkupplerhaltigen Silberhalogenidmaterial durch chromogene Entwicklung, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird:



worin

R₁ und R₂ zusammen mit dem C-Atom ein am C-Atom kupplungsfähiges System bilden, NLG eine vom C-Atom während des Kupplungsprozesses hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppe ("Non-leaving group") und DEV einen Farbreaktorenrest ("Developer") bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) im Entwicklerbad ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) im Silberhalogenidmaterial ist.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer wenigstens einen Farbkuppler und wenigstens eine Silberhalogenidemulsion enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel (I)



5

enthält, worin R₁, R₂, NLG und DEV die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

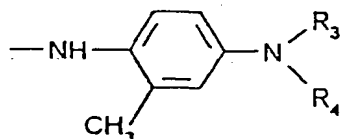
5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ und R₂ zu einem Ring geschlossen sind.

6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß NLG mit DEV zu einem hydrolytisch spaltbaren Ring geschlossen ist.

7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß NLG mit R₁ und R₂ zu einem nicht hydrolytisch spaltbaren Ring geschlossen ist.

8. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß DEV der Rest eines N,N-disubstituierten p-Phenylendiamins ist.

9. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß DEV der Formel



20

25

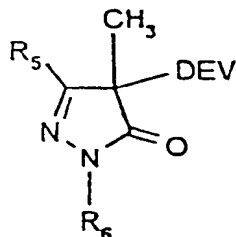
entspricht, worin

R₃ einen Alkylrest und

R₄ einen unsubstituierten oder substituierten Alkylrest bedeuten.

10. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) der Formel (II) entspricht,

30



(II)

35

40

worin

R₅ eine Alkyl- oder Acylaminogruppe und

R₆ eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten, und

DEV die in Anspruch 4 genannte Bedeutung besitzt.

11. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) in der wenigstens einen Silberhalogenidemulsionsschicht in einer Menge von 5 bis 100 mMol/m², vorzugsweise 10 bis 50 mMol/m² eingesetzt wird.

50

55

60

65